

PCT/JP 00/04973

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

26.07.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月29日

REC'D 14 SEP 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第215070号

出 願 人

Applicant (s):

三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

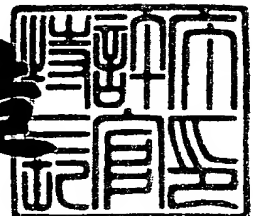
JP 00/04973

E T U

2000年 9月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3069032

【書類名】 特許願
 【整理番号】 41990287
 【提出日】 平成11年 7月29日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C09D 11/02

C09B 25/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 大熊 正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 大井 龍

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 松▲崎▼ ▲頼▼明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 高後 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075247

【弁理士】

【氏名又は名称】 最上 正太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011833

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

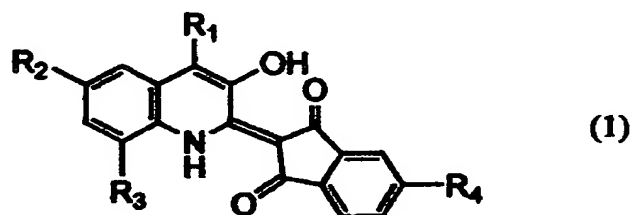
【発明の名称】 インクジェット記録用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子量 500 以上であるキノフタロン系色素を、少なくとも 1 種含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】 キノフタロン系色素が、下記一般式 (1) (化 1) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【化 1】



〔式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-\text{COOR}_5$ 、または、 $-\text{CONR}_6\text{R}_7$ ($R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または、置換されていてもよいアリール基を表す) を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の全てが同時に水素原子となることはない。〕

【請求項 3】 キノフタロン系色素が、一般式 (1) において、 R_1 が水素原子、 R_2 が水素原子または総炭素数 5 以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_3 と R_4 のいずれか一方が水素原子、他方が $-\text{COOR}_5$ または $-\text{CONR}_6\text{R}_7$ ($R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または、置換されていてもよいアリール基を表す) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 4】 キノフタロン系色素が、一般式 (1) において、 R_1 、 R_3 が水素原子、 R_2 が水素原子または総炭素数 5 以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_4 が $-\text{CONR}_6\text{R}_7$ (R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のイン

クジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方式に好適に用いられるインクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

通常、インクジェット記録方式の記録用インクとしては水系インクが用いられている。水系インクは、基本的に色素、水及び有機溶剤から構成され、臭気、人体及び周辺環境への安全性の配慮から、水を主溶媒とするインクとなっている。また、色素としては、一般的には酸性染料、塩基性染料、反応性染料、及び直接性染料等の水溶性染料が使用されている。インクジェット記録用インク及び色素に関しては、以下に示す様々な要求特性、すなわち、

(1) インクの粘度、表面張力、比電導度、密度、pH等の物性値が適当であること

(2) インクの長期保存安定性が良好であること

(3) 溶解成分の溶解安定性が高く、ノズルを目詰まりさせないこと

(4) 被記録材での速乾性が良好であること

(5) 記録画像が鮮明であり、耐光性、耐水性が良好であること

が挙げられるが、全ての特性を満足するに至っていないのが現状である。

【0003】

特に、通常使用されている水系インクの場合、水溶性染料を使用しているために、記録画像に水が掛かった場合、染料が溶出し、記録画像が滲んだり、消失してしまうなど耐水性に大きな問題があり、現在、耐水性向上に注力した様々な検討がなされている。

例えば、顔料あるいは油溶性染料を色素として用いるインクや、水溶性染料を用いた水性インクに有機溶剤や樹脂等を添加する方法等の検討がされている。しかし、顔料を用いた場合には、分散安定性が悪く保存安定性が不良であったり、ノ

ズルの目詰まりを引き起こす等の問題があった。油溶性染料を用いた場合には有機溶剤を用いているため、臭気等の環境衛生等に問題があったり、インクの滲みが大きく画像品位の低下を招くなどの問題があった。また、添加剤を加えたインクの場合でも、保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まり、あるいはインクが高粘度化しインクの飛翔が悪い等の問題点もあった。

【0004】

最近では、特開平 6 - 3 4 0 8 3 5 号公報、特開平 7 - 1 9 6 9 6 5 号公報、特開平 1 0 - 2 5 1 5 6 8 号公報、特開平 9 - 2 4 1 5 6 5 号公報、特開平 9 - 2 8 6 9 3 9 号公報、特開平 7 - 2 2 4 2 3 9 号公報等に、分散染料等の油溶性染料または顔料によって着色された樹脂を分散質とする水系分散体を用いる水性インク等が開示されている。しかし、油溶性染料として、昇華転写記録等に一般に使用されている低分子量の分散染料等は、樹脂との相溶性が不十分であり、インクでの安定性が不良である。また、顔料については、依然として前記の従来顔料インクでの問題が残されており、保存安定性が不良となり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題を依然として抱えている。

以上のように、特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性においては、色素固有の特性に影響されるところが大きく、これら諸条件を満たす色素の創出が極めて重要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特に耐水性に優れ、耐光性、樹脂との相溶性、かつ保存安定性に優れたインクジェット記録方式に最適のインクジェット記録用インクを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

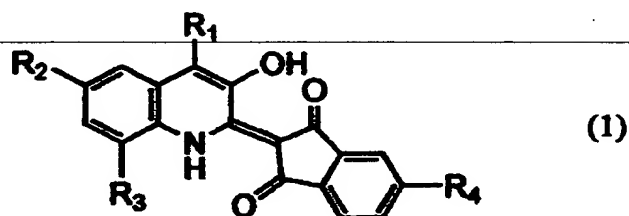
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

①分子量 500 以上であるキノフタロン系色素を、少なくとも 1 種含有することを特徴とするインクジェット記録用インク、

②キノフタロン系色素が、下記一般式（１）（化２）で表されるものであることを特徴とする前記①のインクジェット記録用インク、に関するものである。

【0007】

【化２】



〔式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-\text{COOR}_5$ 、または、 $-\text{CONR}_6 R_7$ ($R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または、置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の全てが同時に水素原子となることはない。〕

【0008】

また、本発明は、③キノフタロン系色素が、一般式（１）において、 R_1 が水素原子、 R_2 が水素原子または総炭素数５以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_3 と R_4 のいずれか一方が水素原子、他方が $-\text{COOR}_5$ または $-\text{CONR}_6 R_7$ ($R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または、置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする前記①または②のインクジェット記録用インク、

④キノフタロン系色素が、一般式（１）において、 R_1 、 R_3 が水素原子、 R_2 が水素原子または総炭素数５以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_4 が $-\text{CONR}_6 R_7$ (R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、総炭素数６以上の置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるものであることを特徴とする前記①～③のいずれかのインクジェット記録用インク、に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録用インクは、少なくとも1種の分子量500以上のキノフタロン系色素を含有することを特徴とするインクである。分子量500以下のキノフタロン系色素では、インクの保存安定性が低下し易い傾向が認められる。

本発明のキノフタロン系色素の好ましい例としては、前記一般式(1)で表すことができるものである。前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、 $-COOR_5$ 、または $-CONR_6R_7$ ($R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す)を表す。但し、 $R_1 \sim R_4$ の全てが同時に水素原子になることはない。

【0010】

本発明において、置換されていてもよいアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、*n*-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,2-ジメチルペンチル基、1,3-ジメチルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、3,4-ジメチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1,1,3-トリメチルブチル基、1,2,3-トリメチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,3,3-トリメチルブチル

基、2, 3, 3-トリメチルブチル基、1-エチル-1-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-3-メチルブチル基、2-エチル-1-メチルブチル基、2-エチル-3-メチルブチル基、1-n-プロピルブチル基、1-i s o-プロピルブチル基 1-i s o-プロピル-2-メチルプロピル基、メチルシクロヘキシル基、

【0011】

n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、1, 2-ジメチルヘキシル基、1, 3-ジメチルヘキシル基、1, 4-ジメチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、2, 3-ジメチルヘキシル基、2, 4-ジメチルヘキシル基、2, 5-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、3, 4-ジメチルヘキシル基、3, 5-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、4, 5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基 4-エチルヘキシル基、1-n-プロピルペンチル基、2-n-プロピルペンチル基、1-i s o-プロピルペンチル基、2-i s o-プロピルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1-エチル-2-メチルペンチル基、1-エチル-3-メチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、2-エチル-1-メチルペンチル基、2-エチル-2-メチルペンチル基、2-エチル-3-メチルペンチル基、2-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-1-メチルペンチル基、3-エチル-2-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1, 1, 2-トリメチルペンチル基、1, 1, 3-トリメチルペンチル基、1, 1, 4-トリメチルペンチル基、1, 2, 2-トリメチルペンチル基、1, 2, 3-トリメチルペンチル基、1, 2, 4-トリメチルペンチル基、1, 3, 4-トリメチルペンチル基、2, 2, 3-トリメチルペンチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、2, 3, 4-トリメチルペンチル基、1, 3, 3-トリメチルペンチル基、2, 3, 3-トリメチルペンチル基、3, 3, 4-トリメチルペンチル基、1, 4, 4-トリメチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペ

ンチル基、3, 4, 4-トリメチルペンチル基、1-n-ブチルブチル基、1-iso-ブチルブチル基、1-sec-ブチルブチル基、1-tert-ブチルブチル基、2-tert-ブチルブチル基、1-n-プロピル-1-メチルブチル基、1-n-プロピル-2-メチルブチル基、1-n-プロピル-3-メチルブチル基、1-iso-プロピル-1-メチルブチル基、1-iso-プロピル-2-メチルブチル基、1-iso-プロピル-3-メチルブチル基、1, 1-ジエチルブチル基、1, 2-ジエチルブチル基、1-エチル-1, 2-ジメチルブチル基、1-エチル-1, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-2, 3-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 1-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 3-ジメチルブチル基、2-エチル-2, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルシクロヘキシル基、1, 3-ジメチルシクロヘキシル基、1, 4-ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、n-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基、

【0012】

フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブromoメチル基、ジブromoメチル基、トリブromoメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブromoエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、テトラクロロエチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基等のハロゲン原子が1個以上置換した直鎖、分岐又は環状のハロゲノアルキル基、

メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペントキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペントキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペントキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、シクロヘキシルオキシプロピル基、メトキシエトキシプロピル基等の直鎖、分岐又は環状のアルコキシアルキル基、

メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、プロピルチオメチル基、ブチルチオメチル基、ペンチルチオメチル基、ヘキシルチオメチル基、シクロヘキシルチオメチル基、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、プロピルチオエチル基、ブチルチオエチル基、ペンチルチオエチル基、ヘキシルチオエチル基、シクロヘキシルチオエチル基、メトキシエチルチオエチル基、メチルチオプロピル基、エチルチオプロピル基、プロピルチオプロピル基、ブチルチオプロピル基、ペンチルチオプロピル基、ヘキシルチオプロピル基、シクロヘキシルチオプロピル基、メトキシエチルチオプロピル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキルチオアルキル基、

【0013】

N-メチルアミノメチル基、N，N-ジメチルアミノメチル基、N-エチルアミノメチル基、N，N-ジエチルアミノメチル基、N-プロピルアミノメチル基、N，N-ジプロピルアミノメチル基、N-メチル-N-エチルアミノメチル基、N-メチルアミノエチル基、N，N-ジメチルアミノエチル基、N-エチルアミノエチル基、N，N-ジエチルアミノエチル基、N-プロピルアミノエチル基、N，N-ジプロピルアミノエチル基、N-メチル-N-エチルアミノエチル基、N-メチルアミノプロピル基、N，N-ジメチルアミノプロピル基、N-エチルアミノプロピル基、N，N-ジエチルアミノプロピル基、N-プロピルアミノプロピル基、N，N-ジプロピルアミノプロピル基、N-エチル-N-ブチルアミノプロピル基等のアルキルアミノアルキル基又はジアルキルアミノアルキル基、ヒドロキシエチル基等のヒドロキシアルキル基、メチルカルボニルオキシエチル基等のアルキルカルボニルオキシアルキル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、ペンチルオキシカルボニルメチル基、ヘキシルオキシカルボニルメチル基等のアルコキシカルボニルアルキル基、フェノキシカルボニルメチル基等のアリールオキシカルボニルアルキル基、ベンジル基、フェネチル基のアラルキル基等が挙げられる。

【0014】

置換されていてもよいアリール基としては特に限定されるものではないが、例

えば、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基、

2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3, 6-ジメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、シクロヘキシルフェニル基、オクチルフェニル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基、5-メチル-2-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、7-メチル-2-ナフチル基、8-メチル-2-ナフチル基、2-エチル-1-ナフチル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が置換したアリール基、

3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 6-ジメトキシフェニル基、2, 3, 4-トリメトキシフェニル基、2, 3, 5-トリメトキシフェニル基、2, 3, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 5-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基、ブトキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、3-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、5-メトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-1-ナフチル基、7-メトキシ-1-ナフチル基、8-メトキシ-1-ナフチル基、1-メトキシ-2-ナフチル基、3-メトキシ-2-ナフチル基、4-メトキシ-2-ナフチル基、5-メトキシ

ー2-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、8-メトキシ-2-ナフチル基、2-エトキシ-1-ナフチル基等の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基が置換したアリール基、

【0015】

クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ブromoフェニル基、ジブromoフェニル基、ヨードフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等のハロゲン原子が置換したアリール基、トリフルオロメチルフェニル基等のハロゲン化アルキル基が置換したアリール基、

N, N-ジメチルアミノフェニル基、N, N-ジエチルアミノフェニル基、N-フェニル-N-メチルアミノフェニル基、N-トリル-N-エチルアミノフェニル基、N-クロロフェニル-N-シクロヘキシルアミノフェニル基、N, N-ジトリルアミノフェニル基等のN-モノ置換アミノ置換アリール基、N, N-ジ置換アミノアリール基が挙げられ、他にメチルチオフェニル基、エチルチオフェニル基、メチルチオナフチル基、フェニルチオフェニル基等のアルキルチオアリール基、アリールチオアリール基等が挙げられる。

【0016】

$R_1 \sim R_4$ として好ましい置換基の例を挙げると、水素原子、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基である。

【0017】

また、本発明のインクに用いられるキノフタロン系色素として好ましいのは、一般式(1)において、 R_1 が水素原子、 R_2 が水素原子または総炭素数5以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_3 と R_4 のいずれか一方が水素原子、他方が $-COOR_5$ または $-CONR_6R_7$ ($R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または、置換されていてもよいアリール基を表す)のものであり、特に好ましいのは、 R_1 、 R_3 が水素原子、 R_2 が水素原子または総炭素数5以下の置換されていてもよいアルキル基、 R_4 が $-C$

ONR_6R_7 (R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、総炭素数 6 以上の置換されていて
もよいアルキル基、置換されていてよいアリール基を表す) のものである。こ
れらの色素は特にインクジェット記録用インクの色素として好適である。

【 0 0 1 8 】

本発明のインクジェット記録用インクに用い得るキノフタロン系色素の具体例
を第 1 表 (表 1、2) に示す。なお、これらの色素において、 R_1 は水素原子で
ある。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

第 1 表

色素 No.	一般式 (1) ($R_1 = H$)			分子 量
	R_2	R_3	R_4	
1	$-C_6H_7(l)$	H	$-\text{CON}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$	599
2	$-C_6H_7(l)$	H	$-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2$	599
3	$-C_6H_7(i)$	H	$-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$	552
4	$-C_6H_{12}(\text{cyclo})$	H	$-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	528
5	$-C_4H_9(n)$	H	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	534
6	$-C_4H_9(l)$	H	$-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	558
7	$-C_6H_{17}(n)$	H	$-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	558
8	$-C_{12}H_{25}(n)$	H	$-\text{CONHC}_{18}\text{H}_{37}$	753
9	H	$-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2$	H	557
10	H	$-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$	H	502
11	H	$-\text{CONH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$	H	501
12	H	$-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	600
13	H	$-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$	$-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$	882
14	H	$-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	$-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	501
15	H	$-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	534

【0020】

【表 2】

第 1 表 (つづき)

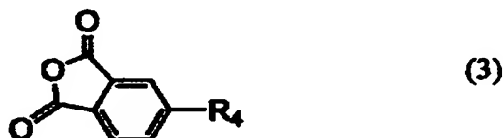
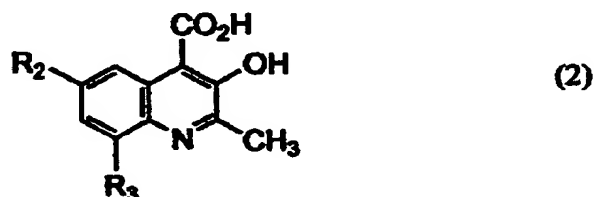
色 素 No.	一般式 (1) ($R_1 = H$)			分子 量
	R_2	R_3	R_4	
1 6	-CH ₃	-COOCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	6 2 0
1 7	H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₂	-COOC ₁₀ H ₁₇	8 5 3
1 8	H	-CON(CH ₃)CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-CON(CH ₃)CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	6 2 8
1 9	H	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂	7 1 2
2 0	-CH ₃	-COOC ₁₀ H ₁₇	-COOC ₁₀ H ₁₇	8 9 6
2 1	-CH ₃	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂	-CON(C ₆ H ₁₃) ₂	7 2 6
2 2	H	-C ₈ H ₁₇ (1)	-CON(CH ₂ CH ₂ COOCH ₃) ₂	5 9 9
2 3	-C ₂ H ₅	-COOC ₁₂ H ₂₅	H	5 3 0
2 4	-C ₄ H ₉ (n)	H	-COOC ₆ H ₄ -m-N(C ₂ H ₅) ₂	5 3 7
2 5	-C ₄ H ₉ (n)	H	-COOC ₆ H ₄ -m-N(C ₄ H ₉) ₂	5 9 3
2 6	-C ₄ H ₉ (n)	H	-COOC ₆ H ₄ -p-N(C ₂ H ₅) ₂	5 3 7
2 7	H	H	-CON[CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₂	5 5 7

【0021】

本発明のインクジェット記録用インクで用いる一般式(1)で表される色素は、常法に従い、例えば、特開平5-39269号公報や特開平7-292264号公報に記載の方法等に準じて製造される。例えば、下記一般式(2)(化3)で表される3-ヒドロキシ-2-メチル-4-シンコニン酸誘導体と、一般式(3)(化3)で表される無水フタル酸誘導体を反応させる方法が挙げられる。一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の反応は、高沸点溶媒(例えば、ニトロベンゼン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど)中、150~230℃で、1~20時間程度反応させる。

【0022】

【化3】



【0023】

$R_2 \sim R_4$ に $-\text{COOR}_4$ あるいは $-\text{CONR}_5$ R_6 で表される置換基を有する化合物は、該置換基を有する式(2)の化合物と式(3)の化合物を反応させるか、カルボン酸を有する式(2)の化合物と式(3)の化合物を反応させた後、エステル化やアミド化を行うことにより製造できる。

また、 $R_1 \sim R_4$ にアルキルチオ基を有する化合物は、式(1)の化合物を直接、あるいは式(2)または式(3)の化合物の $R_1 \sim R_4$ を予めハロゲン化した化合物を用い、アルカリ存在下、該アルキルチオールで置換することで製造できる。

【0024】

本発明で用いる色素は、インクジェット記録方式用の色素としては勿論、各種インク用の色素としても有用である。

本発明で用いる色素はそのままでも使用可能であるが、特にインクジェット記録方式用の色素として用いる場合、色素中に含まれる無機物等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えば、イオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処理や、その他の脱塩処理方法等、あるいはカラムクロマトグラフィーによる精製を行ってもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明のインクジェット記録用インクは、一般式（１）で表される色素、水、樹脂が主成分であり、乳化工程により着色された樹脂微粒子の分散したエマルションの形態をとっている。また、本発明のインクジェット記録用インクは、必要に応じて、有機溶剤、添加剤等を含有していてもよい。

一般式（１）で表される色素は、単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよく、また、本発明の効果を損なわないかぎり、その他の構造の異なった色素を混合してもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明のインクジェット記録用インクにおいて、樹脂微粒子を構成する樹脂としては、その表面にイオン性基を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル系樹脂、ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレンーアクリル共重合体、ポリウレタン系樹脂等の様々な樹脂を用いることができる。

【 0 0 2 7 】

ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。

多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではなく、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、１，５－ナフタルレンジカルボン酸、２，６－ナフタルレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、５－スルホイソフタル酸、４－スルホフタル酸、４－スルホナフタレンー２，７ジカルボン酸、５〔４－スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、ｐ－オキシ安息香酸、ｐ－（ヒドロキシエトキシ）安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼ

ライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩、エステル類等としても使用できる。

【0028】

多価アルコール類としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、ラクトン系ポリエステルポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。

また、前記の多価カルボン酸類と多価アルコール類との単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させたポリエステル樹脂は、通常知られている末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止したものを使用することもできる。

【0029】

ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体等の樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、以下に挙げる重合性単量体から得られるものが挙げられる。

この重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-

ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル系芳香族炭化水素、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシルアクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等々の(メタ)アクリル酸エステル系、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、(メタ)アクリルアミド、N-置換マレイミド、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、ビニルケトン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等の単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。

【0030】

ポリウレタン系樹脂としては、イソシアネート類とイソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物から構成され、単独あるいは二種類以上組み合わせて重合させた樹脂等が挙げられる。

イソシアネート類としては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネー

ト、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω , ω' -ジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-イソシアナトプロピル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチレントリイソシアネート、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、

【0031】

イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトブ

ロピル) - 6 - (2-イソシアナトエチル) - ビシクロ [2, 1, 1] - ヘプタン、2-イソシアナトメチル - 2 - (3-イソシアナトプロピル) - 5 - (2-イソシアナトエチル) - ビシクロ [2, 1, 1] - ヘプタン、2-イソシアナトメチル - 2 - (3-イソシアナトプロピル) - 6 - (2-イソシアナトエチル) - ビシクロ [2, 2, 1] - ヘプタン、ノルボルナンビス (イソシアナトメチル) 等の脂環族ポリイソシアネート、

【0032】

フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ビベンジル - 4, 4' - ジイソシアネート、ビス (イソシアナトフェニル) エチレン、3, 3' - ジメトキシビフェニル - 4 - 4' - ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン - 2, 4, 4' - トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン - 4, 6, 4' - トリイソシアネート、4-メチル - ジフェニルメタン - 3, 5, 2', 4', 6' - ペンタイソシアネート、フェニルイソシアナトメチルイソシアネート、フェニルイソシアナトエチルエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、

【0033】

チオジエチルジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオプロピルジイソシアネート、ジシクロヘキシルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート等の含硫脂肪族イソシアネート、

ジフェニルスルフィド-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルフィド系イソシアネート、

ジフェニルジスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6, 6'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3, 3'-ジイソシアネート等の脂肪族ジスルフィド系イソシアネート、

【0034】

ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、ベンジディンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルメタンスルホン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンエチレンジスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジクロロジフェニルス

ルホン-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルホン系イソシアネート、
 4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル等のスルホン酸エステル系イソシアネート、
 4-メチル-4'-イソシアネート、ジベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-3, 3'-ジイソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアネート等の芳香族スルホン酸アミド、
 チオフェン-2, 5-ジイソシアネート、チオフェン-2, 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物等が挙げられる。

【0035】

前記イソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグリコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリベロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレンエーテルグリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘブタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカン-ジメタノール、ビシクロ[4, 3, 0]-ノナンジオール、ジシクロ

ヘキサンジオール、トリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカンジオール、ビシクロ [4, 3, 0] ノナンジメタノール、トリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカンエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカノール、スピロ [3, 4] オクタンジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ポリオール、

【0036】

ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトレヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガオール、(ヒドロキシナフチル) ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェノールS等の芳香族ポリオール、

ジブロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フランジメタノールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロメリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロピレンオキシド等アルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとアルキレンオキシドとの付加反応生成物、

2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、及びこれらのカプロラクトン変性品、

【0037】

2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げられる。

【0038】

この他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、 α , α' -メチレンビス(2-クロルアニリン) 3, 3'-ジクロル- α , α' -ビフェニルアミン、 m -キシレンジアミン、イソフォロレンジアミン、 N -メチル-3, 3'-ジアミノプロピルアミン、ノルボルネレンジアミン等に挙げられるポリアミノ化合物、ポリチオール化合物、セリン、リシン、ヒスチジン、等の α -アミノ酸、更にこれら上記の活性水素化合物のハロゲン置換体も使用することが出来る。これらはそれぞれ単独で用いることも、また2種類以上混合して用いても良い。

【0039】

これらの樹脂は、単独あるいは二種類以上混合させて用いることもできるが、何らこれらに限定されるものではない。
また、これらの樹脂は、その表面にイオン性基を含有することによって優れた水

分散性を発現する。

このようなイオン性基としてはスルホン酸基、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基およびホスフィン酸基もしくはこれらのアルカリ金属塩基やアンモニウム塩基、または第1級～第3級アミン基等を例示することができ、カルボン酸アルカリ金属塩基、カルボン酸アンモニウム塩基、スルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基が好ましく、特にスルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基が水分散安定性の点で好ましい。イオン性基の導入は、樹脂合成時にイオン性基を有する単量体を添加すればよい。

【0040】

例えば、ポリエステル系樹脂にイオン性基としてカルボン酸アルカリ金属塩基またはカルボン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、ポリエステルの重合末期にトリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより、樹脂末端にカルボキシル基を付加し、さらにこれをアンモニア、水酸化ナトリウム等にて中和することによりカルボン酸塩の基に交換する方法を用いることができる。

また、ポリエステル系樹脂微粒子にイオン性基としてスルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、スルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を有するモノまたはジカルボン酸を系内に導入することにより、これらのイオン性基をポリエステル樹脂に導入することができる。

塩としてはアンモニウム系イオン、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等が挙げられ、特に好ましいものはKまたはNaである。

【0041】

本発明のインクジェット記録用インクは、①前記の重合性単量体にインクジェット記録用色素を溶解あるいは分散させた後、乳化重合を行い、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

②重合を行い前記の樹脂を得た後、インクジェット記録用色素を直接添加し、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

③水溶性有機溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）や通常知られている造膜助剤（例えば、テキサノール、N，N-ジメチルピロリドン等）にインクジェット記録用色素を溶解あるいは分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行い、さらに必要に応じて水溶性有機溶媒を留去する方法、

④水不溶性有機溶媒（例えば、トルエン等）にインクジェット記録用色素を溶解あるいは分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解あるいは均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行うい、さらに必要に応じて水不溶性有機溶媒を留去する方法、

あるいは、⑤前記の樹脂の水系分散体を得た後、インクジェット記録用色素を加えて、高温処理を行う高温染色法、等によって製造される。

なお、製造に際しては、不溶物を除去するため、メンブランフィルター等の微小孔径のフィルターで濾過することもある。

【0042】

乳化して得られた水系分散体中の着色樹脂微粒子は、平均粒径が0.01～1 μm であることが好ましく、さらに0.05～0.8 μm であることが特に好ましい。平均粒径が小さすぎると画像濃度の低下や耐水性の低下を引き起こす可能性があり、また、大きすぎるとインク中における分散安定性が低下して沈降物が生じ保存安定性が悪くなる問題や、ノズルの目詰まり等の問題を引き起こす可能性がある。

【0043】

着色樹脂微粒子中の色素の含有量は、用途、目的、色素の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性にもよるが、樹脂中に、1～90重量%、好ましくは5～50重量%である。

色素の含有量が少ないと十分な記録画像を得ようとした際、多量のインクを必要とし、記録装置の印字ヘッドや記録紙に負荷がかかり、また、多いと色素が樹脂粒子から析出し易くなりインク中に析出物を生じ、印字ヘッドの目詰まり等を引き起こす。

【0 0 4 4】

また、本発明のインクジェット記録用インクには、インクの色調を調製するために、その他の色素や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンあるいは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。

また、インク中の着色樹脂微粒子の含有量は 1 ~ 7 0 重量%、好ましくは 5 ~ 5 0 重量%である。

【0 0 4 5】

本発明のインクには、必要に応じて、インクの保湿性、表面張力、粘度、乾燥速度等を調整するために、水溶性有機溶媒を含有させることが可能である。

水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール等のアルコール類、グリセリン等を用いることができる。これらの水溶性有機溶媒を含有させる場合には、インク全量に対して 1 ~ 3 0 重量%含有させることが好ましい。

【0 0 4 6】

また、インクの保存安定性を向上させるためにインクの pH を 7 ~ 1 0 に調整することが好ましい。pH 調整剤としては、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、エタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物等

が挙げられる。

【0047】

また、本発明のインクには、従来使用されている種々の添加剤を必要に応じて加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散剤、分散安定剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等の添加剤が挙げられる。

【0048】

前記成分から構成される本発明のインクは、インクジェット記録方式のインクとして使用する以外に、筆記用具等のインクとしても使用可能であり、記録特性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐水性等に優れたものである。

また、本発明で使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いため、捺染用途、印刷用途等の溶剤型インクジェットインクとしても利用可能である。

【0049】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の「部」は重量部を示し、色素No. は第1表の色素No. を示す。

【0050】

実施例1 色素No. 1のインクジェット記録用色素の合成例

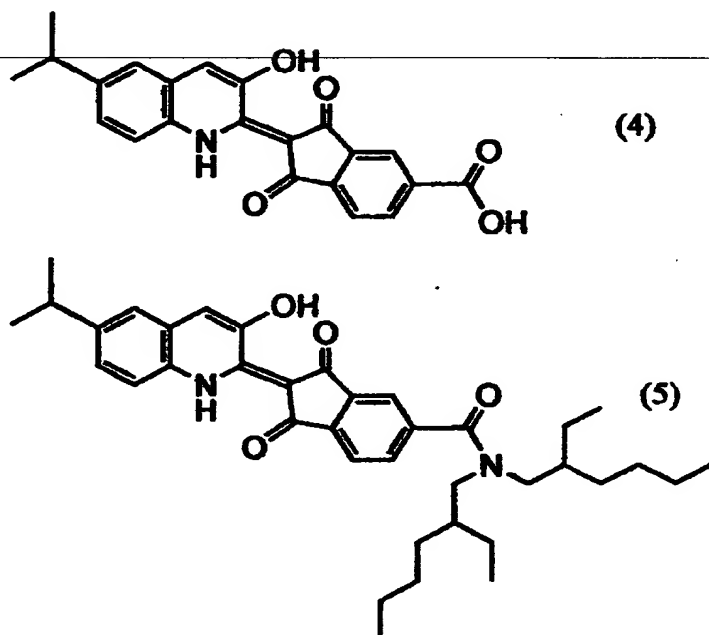
スルホラン285部に、トリメリット酸無水物21.1部を加え、185℃に加熱し、3-ヒドロキシ-2-メチル-6-イソプロピルキノリン-4-カルボン酸24.6部を更に加えて、200℃で1時間反応させ、目的物の前駆体である下記式(4)(化4)の化合物37.2部を得た。

o-ジクロロベンゼン25部に、式(4)の化合物5部を加え、100℃に昇温した。そこに塩化チオニル3.6部を滴下し、2.5時間保温後、減圧下過剰の塩化チオニルを留去した。100℃で、ジ(2-エチルヘキシル)アミン15部を滴下、2時間保温攪拌し、室温まで冷却した。反応液をメタノール50部に排

出し、下記式(5) (化4) で表されるインクジェット記録用色素(分子量599) 6部を得た。

【0051】

【化4】



【0052】

着色樹脂微粒子分散液(A)の製造例

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート180部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル10部、エチレングリコール130部、トリシクロデカンジメタノール25部、テトラブトキシチタネート0.1部を装入し、180~220℃で約3時間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル樹脂を得た。

次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチルケトン150部、テトラヒドロフラン150部、前記式(5)のインクジェット記録用色素10部を混合した後、水600部を添加し、さらに混合した。この混合物を0.8ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加

えて固形分濃度を20重量%とし、着色樹脂微粒子分散液（A）を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は平均粒径0.2 μm を有する黄色に着色された樹脂の微小粒子であった。

該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15重量%を含有する水系インクを得た。

この水系インクを用い、ピエゾ方式インクジェットプリンター用インクカートリッジに充填し、同方式プリンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目についてインクの特性試験を行った。その結果、

- （A）画像評価；◎、（B）耐水性評価；◎、（C）耐光性評価；◎、
（D）インクの保存安定性評価；○と良好であった。

【0053】

なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

・インクの特性評価

- （A）画像評価：普通紙に画像を形成させ、滲み状態を目視により判定した。

【0054】

評価基準：滲みがなく、濃度も高く鮮明：◎

滲みがあるが画像には影響なし：○

滲みが目立つ：×

- （B）耐水性評価：試験の画像記録された普通紙の印字部分を、水に漬けて自然乾燥後、反射濃度計（マクベス社製）を用い、印字濃度（OD値）を測定して、耐水性評価を行った。

【0055】

評価基準：OD値が100～80%：◎

OD値が80～70%：○

OD値が70～50%：△

OD値が50%未満：×

- （C）耐光性評価：キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、100時間照射した後、印字濃度（OD値）を測定し、耐光性評価を行った。

【0056】

評価基準：OD値が100～80%：◎

OD値が80～70%：○

OD値が70～50%：△

OD値が50%未満：×

(D) インクの安定性評価：インク作製後、色素の析出の有無を観察した。

【0057】

評価基準：析出なし：○

析出あり：×

【0058】

実施例2 着色樹脂微粒子分散液(B)の製造例

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート150部、ジメチルイソフタレート50部、5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル5部、エチレングリコール150部、ネオペンチルグリコール250部、テトラブトキシタネート0.1部を装入し、180～220℃で約3時間加熱してエステル交換反応を行った。

次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル樹脂を得た。次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチルケトン150部、テトラヒドロフラン150部、インクジェット記録用色素(5)10部を混合した後、水600部を添加し、さらに混合した。この混合物を0.8ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形分濃度を20重量%とし、着色樹脂微粒子分散液(B)を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は平均粒径0.3μmを有する黄色に着色された樹脂の微小粒子であった。

該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15重量%を含有する水系インクを得た。実施例1と同様にインク特性の評価を行った結果、

(A) 画像評価；◎、(B) 耐水性評価；◎、(C) 耐光性評価；◎、

(D) インクの安定性評価；○と良好であった。

【0059】

実施例 3 ～ 2 8

第 2 表（表 3）記載の各種のインクジェット記録用色素を用い、実施例 1 あるいは 2 の方法でインクを作製し、該インク特性の評価を行い、その結果を、第 2 表に示した。なお、第 2 表中の「インク製造法」は実施例 1、2 のいずれかの方法を示す。

本発明のインクジェット記録用色素を用いた全ての水系インクは、特に耐水性に優れ、長期に渡る保存安定性に優れたものであった。また、記録画像においても良好で滲みもなく、耐光性に優れたものであった。特に、実施例 1、2、3、6、16、19、20、28 で製造した着色樹脂微粒子分散液は極めて安定性が高く、60℃においても全く色素の析出は観察されなかった。

なお、従来のインクについても、同様に評価したところ、（A）画像評価：×、（B）耐水性評価：×、（C）耐光性評価：△、（D）インクの安定性評価：○となり、水溶性色素を使用しているため、特に滲みがひどく、耐水性が極端に悪い結果となった。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

第 2 表

実施例	色素 No.	インク 製造法	特性評価			
			A	B	C	D
3	2	実施例 1	◎	◎	◎	○
4	3	↑	◎	◎	◎	○
5	4	↑	◎	◎	◎	○
6	6	↑	◎	◎	◎	○
7	9	↑	◎	◎	◎	○
8	12	↑	◎	◎	◎	○
9	13	↑	◎	◎	◎	○
10	17	↑	◎	◎	◎	○
11	19	↑	◎	◎	◎	○
12	20	↑	◎	◎	◎	○
13	21	↑	◎	◎	◎	○
14	25	↑	◎	◎	◎	○
15	26	↑	◎	◎	◎	○
16	2	実施例 2	◎	◎	◎	○
17	3	↑	◎	◎	◎	○
18	4	↑	◎	◎	◎	○
19	5	↑	◎	◎	◎	○
20	6	↑	◎	◎	◎	○
21	10	↑	◎	◎	◎	○
22	11	↑	◎	◎	◎	○
23	15	↑	◎	◎	◎	○
24	16	↑	◎	◎	◎	○
25	22	↑	◎	◎	◎	○
26	23	↑	◎	◎	◎	○
27	24	↑	◎	◎	◎	○
28	27	↑	◎	◎	◎	○
比較例 1	S Y	実施例 1	○	△	○	×
比較例 2	(6)	実施例 2	○	○	◎	×

S Y : Solvent Yellow 33

(6) : 式 (6) のキノフタロン系色素

【0061】

比較例 1

油溶染料である C.I.Solvent Yellow 33 (分子量 289 と 303 の混合物) を用い、実施例 1 の方法に準じてインクを作製したところ、色素の溶解性が低い ため一部不溶物が見られた。該インクをフィルターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。

その結果、(A) 画像評価：○、(B) 耐水性評価：△、(C) 耐光性評価：○、(D) インクの安定性評価：×であった。

特に、インクの安定性評価において色素が析出するなど、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

【0062】

比較例 2

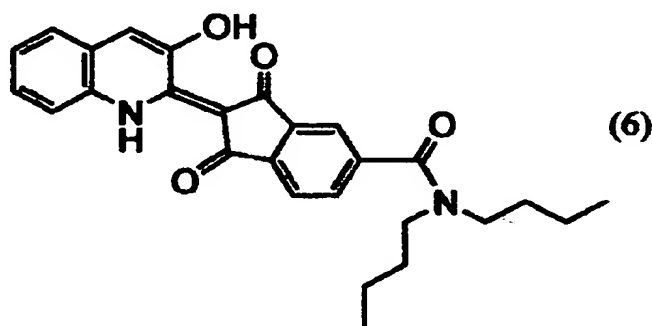
下記式 (6) (化 5) で表されるキノフタロン系色素 (分子量 445) を用い、実施例 2 の方法に準じてインクを作製したところ、一部不溶物が見られた。該インクをフィルターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。

その結果、(A) 画像評価：○、(B) 耐水性評価：○、(C) 耐光性評価：◎、(D) インクの安定性評価：×であった。

特に、インクの安定性評価において色素が析出するなど、本発明のインクジェット記録用色素に比べて悪かった。

【0063】

【化 5】



【0064】

【発明の効果】

本発明で用いられるインクジェット記録用色素は、特に耐水性に優れており、さらに耐光性、樹脂との相溶性に優れたもので、該色素を用いて作製した本発明のインクジェット記録用インクは、耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特に、インクジェット記録方式のインクとして、該インク組成物を用いることにより、高品位で滲みのない画像形成が可能となり、得られた記録画像も耐水性に優れた特性を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 分子量500以上のキノフタロン系色素を少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【効果】 耐水性に優れ、さらに耐光性、樹脂との相溶性に優れたキノフタロン系色素を用いることにより、耐光性、保存安定性に優れた性能を示すインクジェット記録用インクを提供する。該インク組成物をインクジェット記録方式のインクとして用いることにより、高品位で、滲みのない画像形成が可能となり、得られた記録画像も耐水性に優れた特性を有することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

-
- | | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1997年10月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)